

## *Katalysatoren Metall–Metalloxid*

VON G.-M. SCHWAB UND H. ZETTLER

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität München

*Professor Walter Feitknecht gewidmet*

### Summary

It is shown by two examples that metals, having a lower work function than their oxides, diminish the catalytic activity of the latter towards donor reactions.

Es ist eine Erfahrungstatsache<sup>1</sup>, daß Metalle zumeist eine kleinere Austrittsarbeit für Elektronen besitzen als ihre eigenen Oxide. Es ist deshalb zu erwarten, daß bei leitendem Kontakt Metall–Oxid, sei es in Pulvermischungen, sei es in Korrosionsschichten, sich in dem halbleitenden Oxid eine Anreicherungsrandschicht an Elektronen oder eine Verarmungsrandschicht an Defektelektronen ausbildet. Wenn dann die Oxidkörner bzw. -schichten dünner sind, als der Randschichtdicke ent-

spricht, muß der ganze Oxidkörper sich wie ein Halbleiter mit angehobener Fermienergie (bzw. nach unten verbogenen Bändern) verhalten und somit für Reaktionen, deren aktivierender Schritt einen Elektronenübergang zum Katalysator enthält, ein schlechterer Katalysator geworden sein.

Die Prüfung dieses Gedankens stößt auf die Schwierigkeit, daß weder intermediäre Oxide in der Berührungszone gebildet noch die Metalle oxidiert noch die Oxide reduziert werden dürfen. Das beschränkte unsere Versuche auf zwei Systeme: Zn/ZnO und Cu/Cu<sub>2</sub>O und zwei Reaktionen: Ameisensäurespaltung und Kohlenoxidverbrennung. Daneben wurde noch die Atherbildung aus Alkohol geprüft. Die Ergebnisse seien in der Tabelle zusammengefaßt.

<sup>1</sup> O. KLEIN und E. LANGE, *Z. Elektrochem.* 44 (1938) 542.

Table 1. Aktivierungsenergien in kcal/Mol

Katalysator	Reaktion	Aktivierungsenergie			Mittelwert	Reaktion	Aktivierungsenergie
ZnO	Ameisensäurespaltung	28,6	27,9	25,0	27,1	Äther aus Alkohol	4,9
+ 5,8% Zn	Ameisensäurespaltung	32,6	32,0	31,1	31,9	Äther aus Alkohol	22,4
+ 9,5% Zn	Ameisensäurespaltung	40,7	39,4	38,6	39,6	Äther aus Alkohol	18,3
+ 14,2% Zn	Ameisensäurespaltung	21,0	18,3	18,1	19,1	Äther aus Alkohol	25,8
Cu <sub>2</sub> O	CO + O <sub>2</sub>	19,9					
+ 2% Cu	CO + O <sub>2</sub>	33,8					
+ 4% Cu	CO + O <sub>2</sub>	38,6					
+ 6% Cu	CO + O <sub>2</sub>	41,7					
+ 8% Cu	CO + O <sub>2</sub>	45,7					
+ 10% Cu	CO + O <sub>2</sub>	50,6					

Mit jedem der beiden Katalysatorsysteme konnte nur eine Reaktion untersucht werden, abgesehen von der Ätherbildung, weil Cu<sub>2</sub>O von Ameisensäure reduziert wird, Zink aber bei den Temperaturen der Kohlenoxid-Oxydation schmilzt. Mit einer Ausnahme ist also in allen Fällen eine Erhöhung der Aktivierungsenergie durch den Metallzusatz erfolgt. Die Häufigkeitsfaktoren lassen sich bei so verschiedenen Präparationen nicht vergleichen; jedenfalls folgen sie nicht der Theta-Regel<sup>2</sup>.

#### Diskussion

Die Ergebnisse bestätigen im allgemeinen die anfangs ausgesprochene Vermutung, vorausgesetzt, daß die Testreaktionen in der Tat Donatorreaktionen sind. Für die Kohlenoxid-Verbrennung an *p*-Leitern (Cu<sub>2</sub>O ist ein solcher) ist dies in der Tat festgestellt<sup>3</sup>, für die Wasserabspaltungen aus Ameisensäure sowohl wie Alkohol dagegen nicht. Vielmehr werden diese Reaktionen gewöhnlich als Protonenübergänge formuliert<sup>4</sup>. Zinkoxid nimmt allerdings eine besondere Stellung gegenüber

anderen Oxiden ein, indem es neben wenigen anderen auch dehydrierende Wirkung hat, und es könnte sein, daß diese Fähigkeit auch die der Dehydratisierung vorausgehende Chemisorption durch einen Elektronenübergang beeinflusst.

#### Experimenteller Teil

Die Metalle und Oxide waren reinste Handelspräparate mit Korngrößen < 80 µm, Cu sogar < 40 µm. Sie wurden 4 Stunden mit der Kugelmühle miteinander vermahlen, bei 120 kp/cm<sup>2</sup> zu Pastillen gepreßt, diese 12 Stunden in Stickstoff bei 350 °C getempert und zum Versuch eingesetzt. Die Substrate waren analysenreine Flüssigkeiten bzw. Gase. Für die Ameisensäurezersetzung wurde ein Schwab-Reaktor<sup>5</sup>, für die Kohlenoxid-Oxydation ein quasistatischer Reaktor<sup>6</sup> und für die Alkohol-Dehydratation ein Strömungsreaktor mit Heliumträgerstrom und Gaschromatograph verwandt. Die Spezifität der Ameisensäurespaltung wurde durch Absorption von CO<sub>2</sub> aus dem Gasstrom mit KOH gemessen. Sie betrug 90%.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für Unterstützung durch Apparate dankbar, der eine von uns (H.Z.) dankt der Schlosser-Stiftung für ein Stipendium.

<sup>2</sup> G.-M. SCHWAB, *Advances in Catalysis* 2 (1952) 251.

<sup>3</sup> G.-M. SCHWAB und J. BLOCK, *Z. physik. Chem. (NF)* 1 (1954) 42.

<sup>4</sup> H. KNÖZINGER, *Angew. Chem.* 19 (1968) 778.

<sup>5</sup> G.-M. SCHWAB und N. THEOPHILIDIS, *J. Physic. Chem.* 50 (1946) 427.

<sup>6</sup> G.-M. SCHWAB, R. STAEGER und H. V. BAUMBACH, *Z. physik. Chem.* 21 (1933) 65; s. auch <sup>3</sup>.